



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07265710 A**(43) Date of publication of application: **17.10.95**

(51) Int. Cl

B01J 31/26
C07B 61/00
C07C 37/16
C07C 39/06
// B01J 23/34

(21) Application number: **06065311**(22) Date of filing: **01.04.94**(71) Applicant: **HONSHU CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **YAGO SHUNJI**
KAKIUCHI TAKU
ARIMATSU KEIJI
MATSUNAGA FUJINAO

**(54) ORTHOALKYLATION CATALYST OF PHENOLS,
 PRECURSOR THEREOF AND PRODUCTION OF
 ORTHOALKYLATED PHENOLS USING
 CATALYST**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a catalyst having high selectivity and improved life in vapor phase orthoalkylation reaction of phenols using alkyl alcohol as an alkylation agent and a precursor thereof and to produce orthoalkylated phenols, pref., orthomethylated phenols using the catalyst

CONSTITUTION: A precursor of an orthoalkylation catalyst of phenols is composed of a dry mixture of manganese oxalate (a), phenolic resin fine particles (b) and at least one magnesium compd. (c) selected from

magnesium carbonate and magnesium oxide and, when this precursor is calcined, the catalyst can be obtained. Orthoalkylated phenols can be obtained with high selectivity by subjecting alkyl alcohols and phenols to vapor phase reaction in the presence of the orthoalkylation catalyst.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-265710

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| B 0 1 J 31/26 | | Z | | |
| C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 | | | |
| C 0 7 C 37/16 | | | | |
| 39/06 | | | | |
| // B 0 1 J 23/34 | | Z | | |

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-65311

(22) 出願日 平成6年(1994)4月1日

(71) 出願人 000243272

本州化学工業株式会社

東京都中央区八重洲1丁目5番3号

(72) 発明者 矢後 俊二

和歌山市小雑賀二丁目5番115号 本州化学工業株式会社内

(72) 発明者 垣内 卓

和歌山市小雑賀二丁目5番115号 本州化学工業株式会社内

(72) 発明者 有松 敬二

和歌山市小雑賀二丁目5番115号 本州化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 牧野 逸郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェノール類のオルソアルキル化触媒、その前駆体、及びそのような触媒を用いるオルソアルキル化フェノール類の製造方法。

(57) 【要約】

【目的】 アルキルアルコール類をアルキル化剤として用いるフェノール類の気相オルソアルキル化反応において、高い選択性と改善された寿命を有する触媒、そのための前駆体、及びそのような触媒を用いるオルソアルキル化フェノール類、好ましくは、オルソメチル化フェノール類の製造方法を提供することにある。

【構成】 本発明によるフェノール類のオルソアルキル化触媒の前駆体は、(a) シュウ酸マンガン、(b) フェノール樹脂微粒子、及び(c) 塩基性炭酸マグネシウム及び酸化マグネシウムから選ばれる少なくとも1種のマグネシウム化合物との乾燥混合物からなり、これを仮焼すれば、触媒を得ることができる。また、本発明によれば、かかるアルキル化触媒の存在下でアルキルアルコール類とフェノール類とを気相反応させることによって、選択性高く、目的とするオルソアルキル化フェノール類を得ることができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】(a) シュウ酸マンガ、
(b) フェノール樹脂微粒子、及び
(c) 塩基性炭酸マグネシウム及び酸化マグネシウムから選ばれる少なくとも 1 種のマグネシウム化合物との乾燥混合物からなることを特徴する仮焼によってフェノール類のオルソアルキル化触媒に転化し得る触媒前駆体。

【請求項 2】マグネシウム化合物を基準にして、シュウ酸マンガ 0.1～10 重量%を含有する請求項 1 記載の触媒前駆体。

【請求項 3】フェノール樹脂微粒子がフェノールとホルムアルデヒドとの縮合反応により得られる粒径 0.1～1000 μm の微粒子である請求項 1 記載の触媒前駆体。

【請求項 4】マグネシウム化合物を基準にして、フェノール樹脂微粒子 0.1～20 重量%を含有する請求項 1 記載の触媒前駆体。

【請求項 5】触媒前駆体が成形物である請求項 1 記載の触媒前駆体。

【請求項 6】(a) シュウ酸マンガ、
(b) フェノール樹脂微粒子、及び
(c) 塩基性炭酸マグネシウム及び酸化マグネシウムから選ばれる少なくとも 1 種のマグネシウム化合物との乾燥混合物からなる触媒前駆体を仮焼してなるフェノール類のオルソアルキル化触媒。

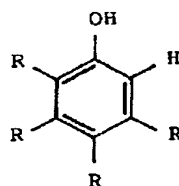
【請求項 7】フェノール樹脂微粒子がフェノールとホルムアルデヒドとの縮合反応で得られる粒径 0.1～1000 μm の微粒子である請求項 6 記載のフェノール類のオルソアルキル化触媒。

【請求項 8】触媒前駆体を分子状酸素の不存下に 300～500℃の範囲の温度で仮焼してなる請求項 6 記載のフェノール類のオルソアルキル化触媒。

【請求項 9】フェノール類のオルソアルキル化触媒の存在下にアルキルアルコール類とフェノール類とを気相反応させて、オルソアルキル化フェノール類を製造する方法において、上記オルソアルキル化触媒が (a) シュウ酸マンガ、(b) フェノール樹脂微粒子、及び (c) 塩基性炭酸マグネシウム及び水酸化マグネシウムから選ばれる少なくとも 1 種のマグネシウム化合物との乾燥混合物を仮焼して得られる触媒であることを特徴とするオルソアルキル化フェノール類の製造方法。

【請求項 10】フェノール類が一般式 (I)

【化 1】



(式中、R はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1～12 のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又

2

はヒドロキシル基を示す。) で表わされる請求項 9 記載のオルソアルキル化フェノール類の製造方法。

【請求項 11】アルキルアルコール類が炭素数 1～16 のアルキル基を有する請求項 9 記載のオルソアルキル化フェノール類の製造方法。

【請求項 12】アルキルアルコール類が分岐鎖状又は直鎖状の飽和アルコール類である請求項 9 記載のオルソアルキル化フェノール類の製造方法。

【請求項 13】オルソアルキル化触媒がマンガ 0.1～10 重量%を含有する請求項 9 記載のオルソアルキル化フェノール類の製造方法。

【請求項 14】オルソアルキル化触媒が触媒表面積 25～500 m²/g を有する請求項 9 記載のオルソアルキル化フェノール類の製造方法。

【請求項 15】オルソアルキル化触媒の存在下にアルキルアルコール類とフェノール類とを 350～550℃の温度で気相反応させる請求項 9 記載のオルソアルキル化フェノール類の製造方法。

【請求項 16】オルソアルキル化触媒の存在下にメチルアルコールとフェノール類とを 350～550℃の温度で気相反応させる請求項 9 記載のオルソメチル化フェノール類の製造方法。

【請求項 17】フェノール類が m-クレゾール、2,5-キシレノール、2,3-キシレノール又はこれらのうちの 2 種以上からなる混合物である請求項 16 記載のオルソメチル化フェノール類の製造方法。

【請求項 18】フェノール類が 3,5-キシレノールである請求項 16 記載のオルソメチル化フェノール類の製造方法。

【請求項 19】フェノール類がヒドロキノンである請求項 16 記載のオルソメチル化フェノール類の製造方法。

【請求項 20】フェノール類がフェノール、o-クレゾール又はこれらの混合物である請求項 16 記載のオルソメチル化フェノール類の製造方法。

【請求項 21】フェノール類 1 モル当りにメタノール 2～6 モルを用いる請求項 16 乃至 20 いずれかに記載のオルソメチル化フェノール類の製造方法。

【請求項 22】フェノール類 1 モル当りに水 0.5～6 モルを用いる請求項 16 乃至 21 いずれかに記載のオルソメチル化フェノール類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フェノール類のオルソアルキル化触媒、その前駆体、及びそのような触媒を用いるフェノール類からのオルソアルキル化フェノール類の製造方法に関し、詳しくは、少なくとも一つのオルソ水素を有するフェノール類をアルキルアルコールにてオルトアルキル化することによってオルソアルキル化フェノール類を製造する方法、好ましくは、少なくとも一つ

10

20

30

40

50

のオルソ水素を有するフェノール類をメチルアルコールにてオルソメチル化することによってオルソメチル化フェノール類を製造する方法に関する。

【0002】芳香環上、ヒドロキシル基のオルソ位にメチル置換基を有するフェノール類として、例えば、ポリフェニレンオキサイド樹脂の製造のための原料である2,6-キシレノールや、ビタミンEの合成原料である2,3,6-トリメチルフェノールのほか、医薬薬、樹脂、各種添加剤、工業薬品等の原料や中間体として、 α -クレゾール、2,5-キシレノール、2,4-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、メチルヒドロキノン等が工業的に用いられている。

【0003】

【従来の技術】従来、アルキル化触媒の存在下に、アルキルアルコールによって、少なくとも一つのオルソ水素を有するフェノール類をオルソアルキル化する方法は、既に知られている。通常、かかる方法においては、触媒として、酸化マグネシウム単独からなる触媒、又は酸化マグネシウムと助触媒であるマンガン塩を基剤とする触媒の存在下に、フェノール類に気相中でアルコール類を反応させている。酸化マグネシウム単独からなる触媒は、特公昭42-6894号公報に記載されており、この触媒は、塩基性炭酸マグネシウムを圧縮成形した後、仮焼することによって調製される。酸化マグネシウムと硫酸マンガンを含有する触媒は、例えば、特公昭46-21371号公報に記載されているように、酸化マグネシウムに硫酸マンガンを含浸させ、乾燥させた後、成形し、仮焼することによって調製される。また、特公昭52-28784号公報や特公昭54-1288号公報には、酸化マグネシウムと粘結剤であるシリカ粉末又はセルロース重合体とを乾式混合した後、成形し、仮焼して、触媒を調製することが記載されている。更に、特公昭43-12337号公報には、酸化マグネシウムを水和処理した後、成形し、仮焼してなる触媒が記載されている。

【0004】これらの従来の技術によれば、酸化マグネシウムは、炭酸マグネシウム又は水酸化マグネシウムの熱分解によっても誘導できることが示されている。また、助触媒であるマンガン塩としては、特開昭48-99129号公報に記載されているように、水酸化マンガ、炭酸マンガ、シュウ酸マンガ、硫酸マンガ等の熱分解性マンガン塩が推奨されている。換言すれば、従来の触媒の調製においては、助触媒であるマンガン塩としては、通常、触媒前駆体を高温で仮焼処理したときに熱分解を受けやすいマンガン塩が用いられている。

【0005】近年に至って、フェノール類をオルソアルキル化するための触媒は、一層の改良が図られており、触媒性能が一層向上している。例えば、特開昭60-34923号公報や特開昭60-155145号公報等に記載されているように、塩基性炭酸マグネシウム又は炭

酸マグネシウムと水とからなる混合物に硫酸マンガ水溶液を加え、次いで、水酸化アンモニウムを加えて、水酸化物を共沈させ、これを分離、乾燥させることによって、触媒前駆体を調製し、引き続き、酸化マグネシウムを生成させるのに十分な高温で触媒前駆体を仮焼して、賦活化する方法が提案されている。このようにして調製された酸化マグネシウム触媒は、均質であって、目的とする生成物に対して良好な収率及び選択率を与えるとされている。

【0006】更に、特開昭60-172352号公報には、粉末状の炭酸マンガと共に、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム又は水酸化マグネシウムとを乾式混合して、触媒前駆体を調製し、次いで、これを仮焼して、オルソアルキル化触媒を得ることが記載されている。この文献には、上記触媒前駆体の結合剤として、ポリフェニレンエーテル樹脂（PPO樹脂）を用いることも記載されている。この方法によれば、懸濁混合や沈殿のような湿式技術を要せずして、簡単に触媒を調製することができる。しかし、上記特開昭60-172352号公報に記載されている触媒は、フェノール及び α -クレゾールのオルソメチル化によって、2,6-キシレノールを製造するための触媒として有用であることは記載されているものの、 m -クレゾールやヒドロキノン等のオルソメチル化については、何ら記載がない。

【0007】他方、 m -クレゾールのオルソメチル化については、例えば、特公昭45-29293号公報に記載されているように、酸化セリウム又は酸化セリウムを主体とする希土類元素の混合物と酸化マグネシウムとからなる触媒を用る反応によつて、 m -クレゾールの反応率76%、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール及び2,3,6-トリメチルフェノールがそれぞれ20%、25%及び22%の収率で得られているが、ヒドロキシル基の2つのオルソ位置でのジメチル置換体、即ち、2,6-キシレノールの収率は低い。

【0008】また、ヒドロキノンのオルソメチル化については、フランス特許第2670778号に記載されているように、酸化マグネシウムを触媒として用いて、反応温度440℃において、ヒドロキノン転化率62%、メチルヒドロキノン及びジメチルヒドロキノンがそれぞれ40%及び19%の収率で得られているが、目的とするモノメチル置換体の選択性が十分ではない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来より知られている酸化マグネシウムを含むフェノール類のオルソアルキル化触媒は、フェノールを原料として、2,6-キシレノールを製造するために工業的に使用されており、ある程度まで、その目的を達成している。しかしながら、そのような従来の酸化マグネシウムからなる触媒は、本質的に劣化を伴うものであり、工業的観点からは、更なる触媒性能の向上が望まれている。

10

20

30

40

50

【0010】更に、従来の酸化マグネシウムを含むフェノール類のオルソアルキル化触媒は、アルキル置換基を有する置換フェノール類、例えば、*m*-クレゾール等のオルソメチル化においては、一層厳しい反応条件が要求されるため、触媒劣化の度合いが大きく、それに伴って、メタノールの熱分解が加速される結果となる。前述した特開昭60-172352号公報に記載されている触媒を含め、従来より種々の改良触媒が提案されているものの、このような過酷な反応条件下においては、十分に性能を発揮するとは必ずしもいえない。更に、このような過酷な条件下で触媒を継続使用すると、触媒の機械的強度が次第に低下し、時には、触媒が粉化し、崩壊する現象が見られる。

【0011】以上のように、従来より知られているフェノール類のオルソアルキル化触媒が工業的な使用において、未だ性能が十分でないことに鑑み、本発明者らは、高い選択率にてフェノール類をオルソアルキル化することができ、しかも、寿命の長い触媒を得るべく、鋭意研究を行なった結果、シュウ酸マンガン及びフェノール樹脂微粒子と共に、塩基性炭酸マグネシウムと水酸化マグネシウムとから選ばれる少なくとも1種のマグネシウム化合物とからなる乾燥混合物を触媒前駆体となし、これを仮焼することによって、フェノール類のオルソアルキル化の選択率が高く、しかも、寿命の長い触媒を得ることができることを見出して、本発明に至ったものである。

【0012】従って、本発明は、フェノール類のオルソアルキル化反応において、高い選択性を確保しつつ、触媒活性を長時間にわたって維持することができる所謂長寿命触媒、そのための前駆体、及びそのような触媒を用いるオルソアルキル化フェノール類、好ましくは、オルソメチル化フェノール類の製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(a) シュウ酸マンガン、(b) フェノール樹脂微粒子、及び(c) 塩基性炭酸マグネシウム及び酸化マグネシウムから選ばれる少なくとも1種のマグネシウム化合物との乾燥混合物からなることを特徴する仮焼によってフェノール類のオルソアルキル化触媒に転化し得る触媒前駆体が提供される。

【0014】また、本発明によれば、(a) シュウ酸マンガン、(b) フェノール樹脂微粒子、及び(c) 塩基性炭酸マグネシウムと水酸化マグネシウムとから選ばれる少なくとも1種のマグネシウム化合物との乾燥混合物からなる触媒前駆体を仮焼してなるフェノール類のオルソアルキル化触媒が提供される。

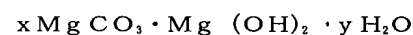
【0015】更に、本発明によれば、アルキル化触媒の存在下でアルキルアルコール類とフェノール類とを気相反応させて、オルソアルキル化フェノール類を製造する

方法において、アルキル化触媒が(a) シュウ酸マンガン、(b) フェノール樹脂微粒子、及び(c) 塩基性炭酸マグネシウムと水酸化マグネシウムとから選ばれる少なくとも1種のマグネシウム化合物との乾燥混合物を仮焼して得られた触媒であることを特徴とするオルソアルキル化フェノール類の製造方法が提供される。

【0016】特に、本発明によれば、好ましくは、フェノール類のオルソメチル化活性触媒に転化し得る触媒前駆体、フェノール類のオルソメチル化活性触媒及びオルソメチル化フェノール類の製造方法が提供される。

【0017】本発明によれば、塩基性炭酸マグネシウムと水酸化マグネシウムとから選ばれる少なくとも1種のマグネシウム化合物（以下、単に、基剤マグネシウム化合物ということがある。）の粉末、シュウ酸マンガン粉末及びフェノール樹脂微粒子との乾式混合物からなる触媒前駆体を仮焼することによって、触媒の賦活化が可能であり、しかも、このようにして得られる触媒は、気相下のフェノール類のオルソアルキル化において高選択性と長寿命とを有する。更に、本発明によるこのような触媒の調製方法によれば、従来のような複雑な湿式法によらないため、簡単に且つ再現性よく、触媒を調製することができる。

【0018】本発明によるフェノール類のオルソアルキル化活性触媒に転化し得る前駆体は、シュウ酸マンガン及びフェノール樹脂微粒子と共に、塩基性炭酸マグネシウムと水酸化マグネシウムとから選ばれる少なくとも1種のマグネシウム化合物が基剤である。塩基性炭酸マグネシウムは、一般式



（式中、*x* 及び *y* はそれぞれ独立に約3～5の数を示す。）で表わされる物質であり、通常、 $3 \text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ として表記されている場合が多い。

【0019】本発明において、塩基性炭酸マグネシウムは、通常、工業的に得られる微粉末が好適であり、市販されている軽質、重質いずれの製品も用いることができるが、触媒寿命の観点からは、嵩比重の小さい軽質炭酸マグネシウムを用いるのが好ましい。

【0020】塩基性炭酸マグネシウム及び水酸化マグネシウムは、それぞれ単独で、又は混合物として用いることができるが、触媒活性がより高く、また、触媒寿命もより長い塩基性炭酸マグネシウムを単独にて用いるのが有利である。

【0021】本発明においては、マンガン源として、シュウ酸マンガンが用いられ、均質混合性の点からは、微粉状の粉体の使用が好ましい。このようなシュウ酸マンガンは、触媒前駆体の調製において、マグネシウム化合物に対して、少なくとも0.1重量%が用いられ、好ましくは、0.1～10重量%の範囲で用いられる。

【0022】本発明によれば、触媒前駆体の調製におい

10

20

30

40

50

て、結合剤としてフェノール樹脂微粒子が用いられる。特に、均質分散性及び流動性がよい球状の微粒子が好適である。このようなフェノール樹脂微粒子としては、重量平均分子量 3000 以上であり、分子内に反応性のメチロール基を有する熱溶解性自己硬化性であり、平均微粒子径が 0.1 ~ 100 μm の範囲にあるフェノール・ホルムアルデヒド樹脂が特に好ましく用いられる。フェノール樹脂微粒子の粒子径が 100 μm よりも大きいときは、分散性と流動性が悪く、好ましくない。上記した好ましい物性を有するフェノール樹脂微粒子として、鐘紡株式会社製の「ベルパール」(登録商標)を例示することができる。

【0023】本発明によれば、触媒前駆体の調製において、上記フェノール樹脂微粒子は、基剤マグネシウム化合物に対して、0.1 ~ 20 重量%の範囲、好ましくは、5 ~ 15 重量%の範囲で用いられる。

【0024】更に、本発明においては、基剤マグネシウム化合物、シュウ酸マンガン及びフェノール樹脂微粒子の乾燥混合物からなる触媒前駆体の調製において、乾燥混合物の成形助剤として、上記フェノール樹脂微粒子に加えて、グラファイトやステアリン酸マグネシウム等のような従来より知られている通常の成形助剤も用いることができる。このような成形助剤は、必要に応じて、通常、前記基剤としてのマグネシウム化合物に対して、0.1 ~ 5 重量%の範囲で用いられる。

【0025】次に、本発明による触媒前駆体の調製について具体的に説明する。所定量のシュウ酸マンガン粉末、フェノール樹脂微粒子及び基剤マグネシウム化合物粉末と共に、必要に応じて、上記成形助剤をブレンダーや、その他適宜の機械的混合機等によって混合して、均質に分散させる。即ち、乾式混合を行なう。次いで、このようにして得られた均質な混合物をタブレット、ペレット、シリンダー等の所望の形状に圧縮成形する。この成形機的具体例としては、例えば、打錠成型機等を挙げることができる。

【0026】次いで、このようにして得られる触媒前駆体を仮焼処理して、触媒活性を付与する、即ち、賦活化して、活性触媒を得る。この賦活化のためには、前記成形した触媒前駆体を少なくとも 300 $^{\circ}\text{C}$ の温度、好ましくは、350 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で加熱すればよく、特に、本発明においては、分子状酸素の不存下に上記温度に触媒前駆体を加熱するのが好ましい。このような条件下で触媒前駆体の賦活化を達成するには、通常、24 時間以内の加熱処理で十分である。

【0027】本発明においては、上記加熱処理時、上述したように、雰囲気には分子状酸素が共存しないことが好ましく、通常、不活性気体中、例えば、窒素気流下で触媒前駆体を仮焼するのがよい。また、フェノール類のオルソアルキル化反応において用いる原料、即ち、フェノール類、アルキルアルコール類、又はその混合物の蒸

気相を流通させてもよい。触媒前駆体の仮焼による賦活化に際して、雰囲気中に分子状酸素が存在するときは、燃焼反応が併発し、十分な触媒性能を得ることができず、得られる触媒が触媒活性において低下すると共に、その機械的強度も低下し、触媒寿命が短くなる場合があるからである。

【0028】本発明において、触媒前駆体の仮焼による賦活化の操作は、触媒前駆体を反応器に充填するに先立って行なってもよいし、また、触媒前駆体を反応器に充填した後、反応器内で行なってもよい。一般には、前述したように成形した触媒前駆体を反応器に充填した後、賦活化処理を行なうのが工業的に有利である。例えば、触媒前駆体を反応器に充填し、これを触媒前駆体の賦活化のために必要な所望の温度に予熱した窒素又は供給原料混合物の蒸気と接触させることによって、触媒前駆体を加熱処理し、賦活化することができる。

【0029】このようにして、触媒前駆体を仮焼することによって、結合剤の熱分解、シュウ酸マンガンの脱炭酸、基剤マグネシウム化合物の脱水(と脱炭酸)等が起こって、触媒前駆体が賦活化されると共に、かくして形成される触媒中に細孔が形成されるので、より一層大きい触媒表面積を得ることができる。一般に、触媒は、25 m^2/g 以上の表面積を有することが好ましく、特に、25 ~ 500 m^2/g の範囲が好適であるが、本発明に従って、上記条件下に仮焼することによって、通常、上記表面積を容易に得ることができる。

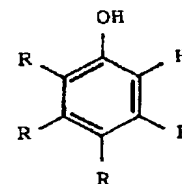
【0030】次に、上述したようにして得られる触媒を用いるフェノール類のオルソアルキル化によるオルソアルキル化フェノール類の製造について述べる。本発明による上記触媒は、フェノール類のオルソアルキル化において、芳香環上のアルキル置換の達成とその反応の継続に有効に作用する。

【0031】本発明によるフェノール類のオルソアルキル化によるオルソアルキル化フェノール類の製造方法は、上述したようにして得られる触媒の存在下に、アルキルアルコール類とフェノール類とを気相反応させて、オルソアルキル化フェノール類を製造するものである。

【0032】特に、本発明においては、用いるフェノール類は、一般式 (I)

【0033】

【化 2】



【0034】(式中、R はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又はヒドロキシル基を示す。)

【0035】上記一般式において、好ましくは、Rは、それぞれ独立に水素原子、メチル基又はヒドロキシル基であり、上記アルキル置換フェニル基におけるアルキル基は、通常、炭素数1～12であり、好ましくは、メチル基である。

【0036】従って、このようなフェノール類の好ましい具体例として、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、ハイドロキノン、レゾルシン等を挙げることができる。本発明においては、これらフェノール類は、単独で、又は必要に応じて2種以上の混合物として用いられる。

【0037】また、本発明によるアルキルアルコール類を用いるオルソアルキル化フェノール類の製造方法において、用いるアルキルアルコール類は、炭素数1～16のアルキルアルコール類であり、好ましくは、炭素数1～12のアルキルアルコール類であり、最も好ましくは、炭素数1～6のアルキルアルコール類であり、分岐鎖状又は直鎖状又は脂環式の飽和アルコールである。その代表例として、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、シクロヘキシルメチルアルコール等を挙げることができる。これらのなかでは、特に、メタノールが最も好ましく用いられる。即ち、本発明の方法は、特に、オルソメチル化フェノール類の製造に好適である。

【0038】これらのアルコール類は、通常、反応において過剰に供給されるので、反応後に回収され、再使用される。その際に、副生物として、そのアルコール類に対応するエーテル体が回収されるが、これもアルキル化剤として有効に用いることができる。

【0039】本発明によるフェノール類のオルソアルキル化によるオルソアルキル化フェノール類の製造方法をより具体的に説明する。フェノール類とアルキルアルコール類とからなる原料混合物を予熱器で気化し、これを反応器内へ導入する。反応器内には、前述したような賦活化された触媒が充填されており、その系内温度は、350～600℃、好ましくは、430～550℃の範囲の温度に加熱制御されている。

【0040】本発明において、反応温度は、主として、モノ-*o*-アルキル置換フェノール類を製造する目的の場合には、比較的低い方が好ましく、また、主として、2,6-ジアルキル置換フェノール類を製造する目的の場合には、高い温度が好ましい。しかしながら、反応温度を550℃以上の高温にするとときは、用いるアルコール類の熱分解が加速され、アルコール類の不必要な損失を

招くので、好ましくない。

【0041】所望のオルソアルキル化生成物の収率を最大にするためには、アルキル化すべきフェノール類上のオルソ位置1つ当たりに、少なくとも1モル以上、好ましくは、1～3モルのアルキルアルコール類を用いる。例えば、1分子当たりの2つのオルソ水素を有する*m*-クレゾールをメチル化して、2,3,6-トリメチルフェノールを製造する場合には、*m*-クレゾール1モル当たりに、2～6モルのメチルアルコールを用いることが好ましい。アルキル化すべきフェノール類上のオルソ位置1つ当たりのアルキルアルコール類の量が3モルを越えるときは、目的とするモノ又はジアルキル置換フェノール類の収率が高くなるが、同時に、目的とない高次アルキル化副生物も増加するので、好ましくない。

【0042】本発明の方法を用いる工業的なオルソアルキル化フェノール類の製造においては、アルキルアルコール類/フェノール類のモル比は、回収して再使用すべき未反応の原料の量を最小にすると共に、目的とするオルソアルキル化最終生成物（即ち、フェノール類の芳香環上の1つのオルソ位置（2位置）又は2つのオルソ位置（2及び6位置）にアルキル置換基を有するモノ又はジアルキルフェノール類）に対する選択率を最大にするように設定される。

【0043】更に、本発明においては、フェノール類とアルキルアルコール類とからなる原料混合物を予熱器で気化し、これを反応器内へ導入する際に、同時に、水を上記原料混合物と共に予熱器を通して、反応器に導入することが好ましい。ここに、水の量は、フェノール類1モル当たりに、通常、0.5モル以上であり、好ましくは、1～4モルの範囲である。このように、触媒を充填した反応器に原料混合物と共に水を導入することによって、触媒の活性をより長く維持できる利点があり、特に、工業的に有利である。

【0044】本発明において、気相反応の接触時間は、原料のフェノール類を基準とした液空間速度（LHSV）で表わせば、通常、0.01～10hr⁻¹の範囲である。ここに、液空間速度とは、一般的に、気相反応において常用されているように、触媒単位当たり、1時間に供給される原料のフェノール類の液体容積として定義される。この液空間速度は、工業的には、反応条件に応じて適宜に変更され、生産速度と触媒寿命との関係から、最適化される。

【0045】主として、モノ-*o*-アルキルフェノール類の製造を目的とする場合には、短い接触時間（即ち、大きい液空間速度）を採用することが好ましく、また、主として、2,6-ジアルキルフェノール類の製造を目的とする場合には、比較的長い接触時間（即ち、小さい液空間速度）を採用することが適切である。接触時間が長すぎるときは、単位触媒当たりの所要の目的物の生産量が少なくなり、工業的に不利であるほか、同時に、目的

物が一層の高次アルキル化を受けるので好ましくない。

【0046】本発明において、反応は、通常、大気圧下で行なわれるが、大気圧以上でも、或いは減圧下にて、所望の圧力を採用することができる。また、反応器から出た反応蒸気は、冷却凝縮され、油水分離を行なった後、晶析や蒸留等の通常の単位操作によって、各々の成分に分離、精製される。

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、塩基性炭酸マグネシウムと水酸化マグネシウムとから選ばれる少なくとも1種の基剤マグネシウム化合物の粉末とフェノール樹脂微粒子とシュウ酸マンガンを乾式混合して、触媒前駆体を得、これを仮焼し、賦活化することによって、フェノール類のオルソアルキル化の気相反応において、高い活性と高い選択性を有するのみならず、寿命の長い活性触媒を得ることができる。

【0048】しかも、本発明によれば、上述したように、粉末状の基剤マグネシウム化合物とフェノール樹脂微粉末とシュウ酸マンガンを乾式混合し、得られた触媒前駆体を得、これを仮焼すれば、直ちに活性触媒を得ることができるから、従来の湿式法によるような煩雑な調製技術を要することなく、再現性よく、均質な組成を有する高活性高選択性高寿命触媒を容易に得ることができる。

【0049】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。以下でフェノール樹脂微粒子として用いる鐘紡(株)製の「ベルパール」S-870の代表的な物性は次のとおりである(商品カタログによる)。

【0050】特徴：高分子量樹脂、熱溶融・自硬化性
比重：1.24、嵩密度：0.5 g/cc
粒度：100タイラメッシュ (Tyler mesh) $99 < 200$ タイラメッシュ $98 <$ (パス量：重量%)

平均粒径：15-20 μ m

180℃ゲル化時間：測定不能

溶剤溶解量 メタノール煮沸 : 70重量%

トルエン (室温×1日) : 5>重量%

TGA (空气中) 減量開始温度：340℃

(窒素中) 減量開始温度：390℃

体積固有抵抗値： $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$

【0051】このようなフェノール樹脂微粒子を製造する方法は、例えば、特開昭52-141893号公報、特開昭61-51019号公報、特開昭57-177011号公報、特開昭53-42077号公報等に記載されている。

【0052】以下において用いる略号は、次の意味を有する。

C：m-クレゾール

H：ヒドロキノン

35X：3,5-キシレノール

25X：2,5-キシレノール

236T：2,3,6-トリメチルフェノール

2346T：2,3,4,6-テトラメチルフェノール

235T：2,3,5-トリメチルフェノール

2356T：2,3,5,6-テトラメチルフェノール

MH：メチルヒドロキノン

DMH：ジメチルヒドロキノン

TMH：トリメチルヒドロキノン

【0053】実施例1

(触媒前駆体の調製) 軽質塩基性炭酸マグネシウム120.0g、フェノール樹脂微粒子(鐘紡(株)製「ベルパール」(登録商標)S-870)13.3g及びシュウ酸マンガニ二水和物($\text{Mn}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)4.2gを容量1リットルのビーカーに仕込み、十分に混合攪拌し、乾燥して、均質な乾燥混合物を得た。

【0054】この乾燥混合物を再粉碎し、32メッシュの篩を通した。次いで、この混合物の粉末を打錠成形機にて予備圧縮成形し、この後、再粉碎して、32メッシュの篩にかけた後、プレス成形機を用いて、直径5.1mm、長さ3.7mmの円柱状ペレットに成形した。得られた成形物は、嵩密度1.58g/cm³を有し、また、木屋式強度計にて測定した圧壊強度は12.3kgであった。

【0055】実施例2

(触媒前駆体の仮焼による触媒の調製と、その触媒を用いるフェノール類のオルソメチル化) 下記の実験反応装置を使用して、実施例1で調製した触媒前駆体の存在下にm-クレゾールをオルソメチル化して、2,3,6-トリメチルフェノールを製造し、触媒性能を評価した。上記触媒前駆体の仮焼は、反応器に充填し、窒素ガスを流通させながら、供給原料混合物の存在下で行なった。

【0056】反応装置は、原料混合物の予熱器、気化層をもつ反応管、及び反応生成物を凝縮捕集する受器から構成されている。反応管は直径1/2インチ、長さ40cmのSUS304ステンレス鋼管からなり、鉛直方向に延びるように設置されている。反応管上部6cmは、セラミックボール細粒が充填されていて、原料の気化層として機能する。その下部17cmは、触媒前駆体25mlが充填されていて、触媒層として機能する。反応管の外周、気化層部と触媒層には、電気炉がそれぞれ独立して設置されていて、それぞれ独立して所望の温度に制御されている。

【0057】反応の実施に当たっては、原料混合物は、その貯槽から計量ポンプを通して予熱器に送り、そこで外部の電気炉によって各原料成分を気化させるに十分な温度に加熱した。予熱器で発生した蒸気は、連結管を通して反応管に導き、先ず、前記気化層で所望の温度(反応温度より少し低いめの温度)に加熱し、次いで、触媒層に送って、そこで所定の温度にて反応を連続的に行なった。触媒層には、上中下部それぞれに3本の熱電対が

挿入されており、各部の温度差が $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内になるように制御されている。そして、反応生成物の蒸気は、反応器の底部から出て、ステンレス製導管を通り、水冷冷却管を備えた受器に液化し、回収した。尚、非凝縮性の物質は、排ガス計量器に送って、計量した。

【0058】反応管に触媒前駆体25mlを装填し、窒素ガスを流速6000ml/時の速度で触媒層に流通させながら、370℃まで昇温した。この温度に15分間保った後、メタノールとm-クレゾールと水（重量比44/37/19（モル比4/1/3））とからなる混合物を導入した。上記混合物の供給速度は30.2ml/時であり、これを液空間速度に換算すれば、1.2hr⁻¹であり、このとき、m-クレゾール基準の液空間速度（LHSV）は、0.45hr⁻¹である。このm-クレゾール基準のLHSVは工業上便利な指標であるので、以下の実施例では、この指標を用いることとする。

【0059】反応は大気圧下で行なった。反応温度は、目的生成物である油層中の2,3,6-トリメチルフェノールの濃度が65 \pm 1%に維持されるように調整した。2,3,6-トリメチルフェノール及び副生成物は、得られた反応生成物を静置し、水層を分離した後、油層の一部を分取し、これをガスクロマトグラフィーを用いて分析した。この分析は、定期的（2時間ごと）に行なっており、2,3,6-トリメチルフェノールの濃度管理を行なった。即ち、2,3,6-トリメチルフェノールの濃度が上記の濃度*

* 以下になった場合には、反応温度を1~2℃上昇させる操作を適宜に行なった。

【0060】このように、触媒の劣化に応じて、反応温度を上昇させながら、500℃に達するまで、反応を継続して、この500℃に達するまでの反応時間を触媒寿命の尺度とした。また、生成物の組成は、全反応時間にわたる重量%表示による平均値で示した。

【0061】また、触媒前駆体を仮焼して賦活した触媒は、当初、触媒活性が最も高いので、反応温度を低く設定することができる。そこで、目的生成物である2,3,6-トリメチルフェノールを油層中に濃度65 \pm 1%にて得ることができる反応当初の反応温度を反応初期温度として、以下に示す。反応結果を表1に示す。また、図1には反応の経時変化を示す。

【0062】比較例1

塩基製炭酸マグネシウム120.0g、ポリフェニレンエーテル樹脂（ゼネラル・エレクトリック社製ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）13.3g及び炭酸マンガ（MnCO₃）2.7gを実施例1と同様に処理して、円柱状ペレットに成形した。このようにして得た触媒前駆体を実施例2と同様にして仮焼し、賦活した。反応結果を表1に示す。また、図1には反応の経時変化を示す。

【0063】

【表1】

| | 反応初期 温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 平均生成物組成（重量%） | | | | 触媒寿命 (時間) |
|------|--------------------------------------|--------------|------|------|-------|--------------|
| | | C | 25X | 236T | 2346T | |
| 実施例2 | 460 | 2.9 | 22.9 | 65.9 | 2.1 | 1159 |
| 比較例1 | 475 | 3.2 | 22.7 | 65.2 | 1.9 | 713 |

【0064】上記の結果に示したように、本発明による触媒を用いることによって、目的とする生成物を高選択率にて得ることができると共に、触媒寿命も格段に改善された。

【0065】比較例2

実施例2において、触媒前駆体を仮焼する条件を変更して、得られた触媒の性能を調べた。即ち、触媒前駆体を※

※ 充填した触媒層に空気を流通させながら、7時間かけて450℃まで、触媒層の温度を上げ、次いで、その温度で1時間保持して、触媒前駆体を仮焼した。この後、実施例2と同じ方法によって、触媒性能を評価した。結果を表2に示した。

【0066】

【表2】

| | 反応初期 温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 平均生成物組成（重量%） | | | | 触媒寿命 (時間) |
|------|--------------------------------------|--------------|------|------|-------|--------------|
| | | C | 25X | 236T | 2346T | |
| 比較例2 | 485 | 0.8 | 26.0 | 65.9 | 0.8 | 400 |

【0067】上記の結果から明らかなように、触媒前駆体を分子状酸素の存在下で仮焼処理した場合、初期反応温度が高くなると共に、触媒寿命も短くなる。また、触媒前駆体に結合剤として用いられているフェノール樹脂微粒子の燃焼反応も併発して、得られた触媒に一部粉化

がみられた。

【0068】実施例3

塩基性炭酸マグネシウム120.0g、フェノール樹脂微粒子（鐘紡（株）製ベルパールS-870）13.3g、シュウ酸マンガ4.2g及びグラファイト粉末3.0gを

用いて、実施例1と同様にして、触媒前駆体を調製し * 3に示す。

た。得られた触媒前駆体を反応器に充填し、実施例2と 【0069】

同じ方法にて賦活化し、触媒性能を評価した。結果を表* 【表3】

| | 反応初期 | 平均生成物組成 (重量%) | | | | 触媒寿命 (時間) |
|------|------------|---------------|------|------|-------|--------------|
| | 温度 (°C) | C | 25X | 236T | 2346T | |
| 実施例3 | 462 | 2.9 | 23.0 | 66.0 | 1.9 | 1180 |

【0070】上記の結果から明らかなように、成形助剤として、グラファイトを触媒前駆体の調製時に添加しても、寿命の長い高性能のオルソメチル化触媒を得ることができる。

【0071】実施例4

実施例1と同じ触媒を用いて、実施例2において、原料※

※混合物中のm-クレゾールをm-クレゾールと2,5-キシレノールの混合物 (重量比75/25) に代えた以外は、実施例2と同様にして、触媒性能を評価した。結果を表4に示す。

【0072】

【表4】

| | 反応初期 | 平均生成物組成 (重量%) | | | | 触媒寿命 (時間) |
|------|------------|---------------|------|------|-------|--------------|
| | 温度 (°C) | C | 25X | 236T | 2346T | |
| 実施例4 | 457 | 3.5 | 24.2 | 65.5 | 1.7 | 1170 |

【0073】実施例5

実施例1において、軽質塩基性炭酸マグネシウムを重質塩基性炭酸マグネシウムに代えた以外は、実施例2と同様にして触媒前駆体を調製し、実施例2と同じ方法にて★

★賦活化して、触媒の性能を評価した。結果を表5に示す。

【0074】

【表5】

| | 反応初期 | 平均生成物組成 (重量%) | | | | 触媒寿命 (時間) |
|------|------------|---------------|------|------|-------|--------------|
| | 温度 (°C) | C | 25X | 236T | 2346T | |
| 実施例5 | 452 | 3.6 | 22.0 | 66.1 | 2.3 | 1026 |

【0075】実施例6

実施例2と同じ触媒を用いて、実施例2において、原料m-クレゾールをヒドロキノンに代えた以外は、実施例2と同様にして、触媒性能を評価した。尚、ヒドロキノンは融点169°C、沸点287°C/730mmHgと融点、沸点共に高く、反応器に液状物として供給することが困難であるので、ヒドロキノンをエチレングリコールジメチルエーテル溶媒に40%溶解し、予熱層に☆

☆供給した。

【0076】反応条件は次の通りである。

メタノール/ヒドロキノン/水モル比=4/1/1

ヒドロキノンのLHSV=0.3hr⁻¹

結果を表6に示す。

【0077】

【表6】

| | 反応初期 | 平均生成物組成 (重量%) | | | |
|------|------------|---------------|------|------|-----|
| | 温度 (°C) | H | MH | DMH | TMH |
| 実施例6 | 460 | 57.5 | 23.7 | 11.3 | 2.2 |

【0078】実施例7

実施例2において、m-クレゾールのLHSVを0.45

hr⁻¹から0.6hr⁻¹に代えた以外は、実施例2と同様 ◆

◆にして、触媒性能を評価した。結果を表7に示す。

【0079】

【表7】

| | 反応初期 | 平均生成物組成 (重量%) | | | | 触媒寿命 (時間) |
|-------|------------|---------------|------|------|-------|--------------|
| | 温度 (°C) | C | 25X | 236T | 2346T | |
| 実施例 7 | 465 | 2.9 | 22.9 | 66.0 | 2.0 | 821 |

【0080】実施例 8

* て、触媒性能を評価した。結果を表 8 に示す。

実施例 2 において、メタノール／m-クレゾール／水モ

【0081】

ル比を 4／1／1 に代えた以外は、実施例 2 と同様にし *

【表 8】

| | 反応初期 | 平均生成物組成 (重量%) | | | | 触媒寿命 (時間) |
|-------|------------|---------------|------|------|-------|--------------|
| | 温度 (°C) | C | 25X | 236T | 2346T | |
| 実施例 8 | 458 | 2.2 | 23.9 | 65.5 | 2.3 | 738 |

【0082】実施例 9

※ 媒性能を評価した。結果を表 9 に示す。

実施例 1 において、触媒前駆体の調製時の成形圧力を小

【0083】

さくして、圧壊強度 4 kg の触媒前駆体を調製した。この

【表 9】

触媒前駆体を実施例 2 と同じ方法にて賦活化し、その触※

| | 反応初期 | 平均生成物組成 (重量%) | | | | 触媒寿命 (時間) |
|-------|------------|---------------|------|------|-------|--------------|
| | 温度 (°C) | C | 25X | 236T | 2346T | |
| 実施例 9 | 464 | 1.6 | 24.9 | 65.4 | 1.8 | 823 |

【0084】比較例 3

★ 施例 1 と同様にして、触媒前駆体を調製し、これを実施

軽質塩基性炭酸マグネシウム 120.0 g、ポリフェニレ

例 2 と同じ方法にて賦活して、触媒性能を評価した。結

ンエーテル樹脂 (ゼネラル・エレクトリック社製ポリ

果を表 10 に示す。

(2,4-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) 13.

【0085】

0 g 及びシュウ酸マンガニ二水和物 4.2 g を用いて、実★30

【表 10】

| | 反応初期 | 平均生成物組成 (重量%) | | | | 触媒寿命 (時間) |
|-------|------------|---------------|------|------|-------|--------------|
| | 温度 (°C) | C | 25X | 236T | 2346T | |
| 比較例 3 | 461 | 3.0 | 24.5 | 64.8 | 2.5 | 728 |

【0086】実施例 10

実施例 9 で調製した触媒前駆体を実施例 2 と同様にして

賦活し、実施例 2 において、原料中の m-クレゾールを

3,5-キシレノールに代えた以外は、実施例 2 と同様に

して、触媒性能を評価した。反応条件は次の通りであ

る。

【0087】メタノール／3,5-キシレノール／水のモ

ル比 = 1／1／0.5

3,5-キシレノールの LHSV = 0.55 hr⁻¹

得られた結果を表 11 に示す。

【0088】

【表 11】

| | 反応初期 | 平均生成物組成 (重量%) | | |
|--------|------------|---------------|------|-------|
| | 温度 (°C) | 35X | 235T | 2356T |
| 実施例 10 | 450 | 38.1 | 40.7 | 14.4 |

【0089】実施例 11

水酸化マグネシウム 120.0 g、シュウ酸マンガニ 4.3

g 及びフェノール樹脂微粒子 (ベルパール S-870)

21.4 g を用いて、実施例 1 と同様にして、触媒前駆体

を調製した。次いで、この触媒前駆体を実施例 2 と同様

にして仮焼し、賦活し、実施例 2 と同様にして、その触

媒性能を評価した。結果を表 12 に示す。

【0090】

【表12】

| | 反応初期 温度 (°C) | 平均生成物組成(重量%) | | | | |
|-------|--------------------|--------------|------|------|-------|--------------|
| | | C | 25X | 236T | 2346T | 触媒寿命 (時間) |
| 実施例11 | 467 | 2.1 | 25.3 | 65.3 | 1.0 | 960 |

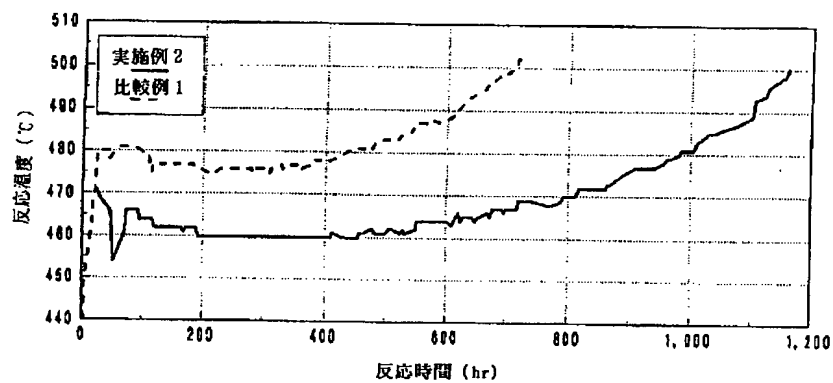
【図面の簡単な説明】

*て、2,3,6-トリメチルフェノールを製造した場合にお

【図1】は、本発明による触媒と比較例としての触媒を
それぞれ用いて、m-クレゾールをオルソメチル化し

いて、触媒の寿命の尺度としての反応時間と反応温度と
の関係を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 松永 藤尚

和歌山市小雑賀二丁目5番115号 本州化 30

学工業株式会社内